

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-110968

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月22日

D 06 M 3/30  
// D 01 F 6/60  
D 06 M 13/18

8521-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 表面変性全芳香族ポリアミド繊維の製造法

⑯ 特 願 昭60-250689

⑰ 出 願 昭60(1985)11月11日

⑱ 発 明 者 宮 下 憲 和 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 加 藤 哲 雄 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

表面変性全芳香族ポリアミド繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 一般式  $-NH-Ar_1-NH-CO-Ar_2-CO-$  および / または  $-NH-Ar_2-CO-$  なる繰返し単位 (式中、 $Ar_1$ ,  $Ar_2$ ,  $Ar_3$  はそれぞれ独立に二価の芳香族環性基を表わす) よりなる全芳香族ポリアミド繊維表面をアルカリ金属化する工程および2個以上のエポキシ基を有する化合物により処理する工程からなる表面変性全芳香族ポリアミド繊維の製造法において、アルカリ金属化する工程を水分率800ppm以下のジメチルスルホキシドにアルカリ金属、またはアルカリ金属水素化合物を溶解した30℃~80℃の溶液を全芳香族ポリアミド繊維と接触させて行うことを特徴とする表面変性全芳香族ポリアミド繊維の製造法
- (2) 全芳香族ポリアミド繊維の織布を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の製造法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、エポキシ樹脂、ゴムなどとの接着性が著しく改良された表面変性全芳香族ポリアミド繊維の製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

全芳香族ポリアミドから成る繊維、フィルム等の成型物は、一般に高強力、高弾性率を持ち、耐熱性に優れているため、多方向の用途が考えられている。

例えば、かかる繊維を種々の熱可塑性樹脂、ゴムまたは、熱硬化性樹脂等の強化用繊維として用いられている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、上述した様な強化用繊維として用いるとき、全芳香族ポリアミド繊維とマトリックス樹脂との接着が悪く、複合材料は強化用繊維のもつ特性から期待されるような良好な力学的性質を示さない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、前記の問題の解決を目指して、鋭意研究の結果、特別な条件下に全芳香族ポリアミド繊維の表面を2個以上のエポキシ基を有する化合物により処理することにより、上記の問題を解決できることを見出し、特に効果が著しく大きく発現されるには、特別の溶媒を用いる必要があることを見出し、更に研究を重ねて本発明に到達した。

即ち本発明は、

(1) 一般式  $-NH-Ar_1-NH-CO-Ar_2-CO-$  および / または  $-NH-Ar_2-CO-$  なる繰返し単位 (式中、 $Ar_1, Ar_2, Ar_3$  はそれぞれ独立に二価の芳香族環性基を表わす) よりなる全芳香族ポリアミド繊維表面をアルカリ金属化する工程および2個以上のエポキシ基を有する化合物により処理する工程からなる表面変性全芳香族ポリアミド繊維の製造法において、アルカリ金属化する工程を水分率800ppm以下のジメチルスルホキシド (以下、DMSOと略記) にアルカリ金属、またはアルカリ金属水素化合物を溶解した30℃～80℃の溶液を全芳香族

ポリアミド、ポリ-4,4'-ジフェニレンイソフタルアミド、ポリ-1,4-ナフタレンイソフタルアミド、ポリ-1,4-ナフタレンイソフタルアミド、ポリ-1,5-ナフタレンイソフタルアミド等、およびこれらの芳香族ジアミンのベンゼン核の一部をハロゲンで置換した化合物、更にはこれらの芳香族ジアミンのベンゼン核の一部をピペラジン、2,5-ジメチルピペラジン、2,5-ジエチルピペラジンで置換した化合物等により代表される脂環式アミンを含む芳香族ポリアミド、又は芳香族ジアミンが3,3'-オキシジフェニレンジアミン、3,4'-オキシジフェニレンジアミン等のエーテル基、アルキル基、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-NH-$

等の基により結合された2個のフェニル基を含む芳香族ポリアミド、または上述の芳香族ポリアミドのコポリマー、たとえばポリ-3,3'-オキシジフェニレンテレフタルアミド/ポリパラフェニレンテレフタルアミド共重合体、ポリ-3,4'-オキシジフェニレンテレフタルアミド/ポリパラ

ポリアミド繊維と接触させて行うことを特徴とする。

本発明に用いられる全芳香族ポリアミドはアミド結合の少くとも85モル%以上が芳香族環性ジアミン、芳香族環性ジカルボン酸成分より得られるものである。その構造例としては、ポリパラベンズアミド、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリ-4,4'-ジアミノベンズアニリドテレフタルアミド、ポリパラフェニレン-2,6-ナフタリツクアミド、コポリパラフェニレン/4,4'-(3,3'-ジメチルピペラジン)-テレフタルアミド、コポリパラフェニレン/2,5-ピリジレン-テレフタルアミド、ポリオルソフェニレンフタルアミド、ポリメタフェニレンフタルアミド、ポリパラフェニレンフタルアミド、ポリオルソフェニレンイソフタルアミド、ポリメタフェニレンイソフタルアミド、ポリパラフェニレンイソフタルアミド、ポリオルソフェニレンテレフタルアミド、ポリメタフェニレンテレフタルアミド、ポリ-1,5-ナフタレンフタルアミド、ポリ-4,4'-ジフェニレ

ニレンテレフタルアミド共重合体等を挙げることができる。

これらの全芳香族ポリアミドの製造法は、本発明を実施する上で制限されるものではなく、たとえば、該当するジアミンおよびジ酸クロライドから、特公昭35-14399号公報等で知られる低温溶液重合法により容易に製造できる。

本発明に用いるパラ配向的全芳香族ポリアミド繊維は、特公昭42-815号、特公昭50-12485号、特公昭50-12006号、特開47-39458号等の各公報に記載の方法により、さらに高モジュラス繊維は、特公昭50-12484号、特公昭50-13365号、特開昭47-43419号等の各公報に記載の方法により製造できる。既に市販のものとしては、デュポン社のグブラー29及びケブラー49 (いずれもデュポン社商標ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維といわれる) がある。

又、特別な例としては、特公昭54-43612号公報他により提案された新規な構造の繊維にも、本発明の方法は有効である。

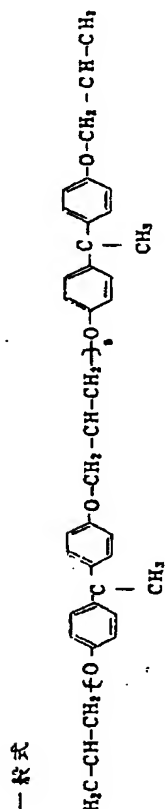
本発明に用いられる繊維の直径は通常の紡糸技術により数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ の範囲の繊維が得られる。繊維直径が $0.1\mu\text{m}$ ～数 $\mu\text{m}$ である繊維は、対数粘度 $3\text{dl/g}$ 以上のパラ配向芳香族ポリアミドを(A)成分とし、対数粘度 $3\text{dl/g}$ 以下のポリアミドを(B)成分とする複合繊維から(B)成分を抽出する方法(特開昭57-183420号公報参照)等により製造できる。また、繊維直径が約 $50\text{\AA}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ 未満の繊維は、全芳香族ポリアミドの濃硫酸溶液を高速攪拌下の水またはアセトン中に滴下するか、又は超音波作用下の水もしくはアセトン中に滴下する方法〔例えば高分子論文集、Vol. 34, No. 1, 29 (1977); J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., Vol. 17, 115 (1979) 参照〕等により製造することができる。

本発明において用いられる繊維の形態は、短繊維、長繊維のどちらでも良いが、特にこれらが形成された織布が好ましい。何故なら、織布の方が、効率良く工業的に処理できるからである。

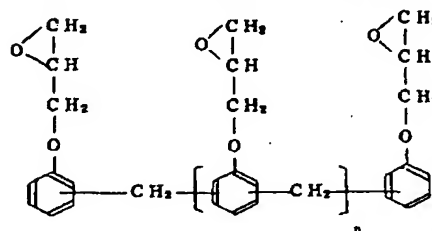
本発明に用いられる 2 個以上のエポキシ基を有

する化合物としては、例えば、ブタジエンジオキ  
サイド、2-(2,3-エポキシプロピル)フェ  
ニルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセン  
-3-ジオキサイド、2,6-(2,3-エポ  
キシプロピル)フェニルグリシジルエーテル、ジ  
グリシジルエーテル、シクロペンタジエンオキシ  
イド、ジペンテンジオキサイド、トリグリシジル  
イソシアヌレート、ジグリシジル-5,5-ジメ  
チルヒダントイン、グリセリントリグリシジルエ  
ーテル等の低分子量エポキシ化合物、および

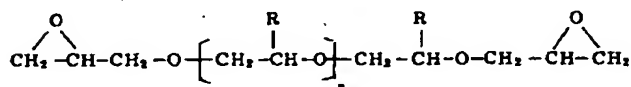
(以下余白)



(式中、 $n$  は 0 又は正の整数である) で表わされるビスフェノール A 型エポキシ樹脂、一般式



(式中、 $n$  は 0 又は正の整数) で表わされるノボラック型エポキシ樹脂、一般式



(式中、Rはアルキル基、nは0又は正の整数)で表わされるポリグリコール型エポキシ樹脂、またはクレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリグリシジル-p-アミノフェノール型エポキシ樹脂、多核フェノール・グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラグリシジルメチレンジアニリン型エポキシ

樹脂、トリアジン型エポキシ樹脂等の高分子量エポキシ化合物をあげることができる。

本発明において、アルカリ金属化するには、特別な条件下で行うことが必要である。

即ち、全芳香族ポリアミド繊維の表面をジメチルスルフォキシド (DMSO) 溶解媒とするアルカリ金属水素化合物で、N-金属塩とし、次いで2個以上のエポキシ基を有する化合物により、エポキシ化させる。このとき、溶液としてのDMSOの水分率は、800ppm以下のものを用い、30℃～80℃の範囲でアルカリ金属化を行わせる必要がある。

全芳香族ポリアミドのアルカリ金属化反応をDMSO中で行うことが必須である理由は、アルカリ金属化した全芳香族ポリアミドが、DMSOに膨潤あるいは部分的に溶解するためであろうと推測される。これに対して、DMSO以外の溶剤で、この反応を行うと、ヘキサメチルホスホルアミド (発ガン性ありといわれている) を除き、アルカリ金属化した全芳香族ポリアミドに対する親和性がないために、本発明の効果が発揮されない。なお、

が好ましい。また、本発明に使用されるアルカリ金属水素化合物としては、水素化ナトリウム (以下、NaHと表記する)、水素化リチウム、水素化カリウムなどが方便である。

また、アルカリ金属化反応の時間については、処理時間が長いと、繊維のエッチングが濃度、温度、DMSOの水分率といった条件に対応して現われるため、1分～3時間程度といった範囲で行われ、好ましくは5分～90分である。

アルカリ金属水素化合物のDMSOの濃度は0.05 mol/l～0.5 mol/lで使用されるのが好ましく、0.1～0.3 mol/lが更に好ましい。

これは、濃度が小さすぎると効率が悪い上に水分その他の不純物の影響を受けやすく、逆に濃度が大きすぎると繊維の表面がエッチングされすぎたり、安全上の問題が生じるからである。

このようにして、表面がアルカリ金属化された全芳香族ポリアミド繊維は、続いて前記した2個以上のエポキシ基を有する化合物で処理される。このとき、アルカリ金属化された全芳香族ポリア

DMSO中に約10体積以下の量だけ、この反応を阻害しない他の溶剤が混入されていてもよい。

反応を行わせるために用いるDMSOは、水分率800ppm以下で用いるべきである。これは、DMSO中に溶解するアルカリ金属水素化合物が、水分の存在によつて加水分解して、反応に寄与するDMSOとアルカリ金属とのイオン化合物の生成を阻害し、反応の効率が低下するため、水分率は好ましくは、500ppm以下である。DMSOの水分率を小さくすることは、蒸留や乾燥剤処理などで簡単に達成できる。

全芳香族ポリアミド繊維のアルカリ金属化反応は30℃～80℃に保持されたアルカリ金属水素化合物含有のDMSO溶液と接触させて行うべきである。30℃未満では、反応速度が遅いため効率的ではなく、80℃を越えるとDMSOの蒸発が多くなつたり、反応が不均一になつたりして、好ましくない。反応温度は好ましくは、35℃～70℃である。

以上のアルカリ金属化反応は、乾燥した雰囲気、例えば除湿空気、窒素、アルゴンガス中で行うの

ミド繊維は、洗浄などせず、単に付着液をふりきるだけでエポキシ基化合物との反応工程に移すのが便利である。エポキシ化合物は可能ならば、そのまま使用しても良いが、好ましくはDMSOやエーテル系溶媒 (ジオキサンやジメトキシエタン等) に分散・溶解した液として用いる。この工程は通常、室温～80℃で1分～10時間くらいかけて、行うことができる。好ましくは30℃～70℃で10分～100分間処理する。

エポキシ化合物にて処理する工程も、好ましくは乾燥雰囲気中で行う。

エポキシ化合物にて処理された変性全芳香族ポリアミド繊維はそのまま或いはアセトンなどで洗浄され、乾燥したのち、各種樹脂やゴムの中で強化繊維として使用される。

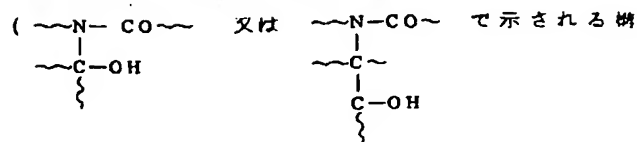
本処理により、エポキシ化合物は全芳香族ポリアミド分子と反応して、N-置換エポキシ化されると思われるが、場合によつては、アルカリ金属化繊維の表面膨潤層内に分散されて効果を示すことも考えられる。

なお、繊維表面のエポキシ基は通常のエポキシ基の検出法で行うことができ(例えば、F. D. Snell and L. S. Ettre 編, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", Vol. 12, page 192-233, Interscience Publishers, New York, 1971参照)、または赤外吸収スペクトル法、化学分析電子分光法(ESCA)などの方法でも検出できる。

#### [本発明の効果]

本発明の方法による表面変性全芳香族ポリアミド繊維の特徴は、表面のアミド基のN位が少なくとも部分的に置換されたことによる、又は、繊維表面層に分散的に存在するエポキシ化合物の効果による繊維間の凝集力の著しい減少である。すなわち、本発明の方法による繊維は熱可塑性樹脂、ゴム又は熱硬化性樹脂との混合時に自己凝集することなく、極めて均一に分散する。これはN-置換反応により、芳香族ポリアミド分子間で水素結合を形成できないためであろうと推察される。また本発明の方法による繊維は、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物のエポキシ基がアミ

ド基と反応して生成した水酸基



造)およびエポキシ基が残っているためマトリックス樹脂との接着性に優れている。特に、マトリックス樹脂がカルボキシ基、アミノ基、水酸基、エポキシ基等の極性基を有する場合は、変性繊維とマトリックス樹脂との接着性が極めて優れている。

特に、特別に限定された範囲の本発明による方法に従って製造された変性繊維は、マトリックス樹脂との接着性が一段と改良されている上に、接着力の均一性、及び再現性に優れ、かつ工業的製造における効率に優れている。

#### [実施例]

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

#### 実施例 1

まず、織布を次の手順に従い、表面処理を行った。

(i) C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>を用いて、DMSOの十分な乾留を行った。

(ii) N<sub>2</sub>ガスを流しながら、乾留されたDMSOの減圧蒸留を行った。

この結果、水分率が170ppmのDMSOを得た。

(iii) N<sub>2</sub>雰囲気中において、上記のDMSOへNaHを加え、65℃まで加熱することで完全に溶解し、濃度 $260 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ のNaH/DMSO溶液を作成した。

(iv) N<sub>2</sub>雰囲気中において、上記のDMSOへエポキシ樹脂(ダウケミカル社、DER383)を加え、常温において攪拌し、濃度 $376 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ のエポキシ樹脂/DMSO溶液を作成した。

(v) (iii)で作成した、38℃のNaH/DMSO溶液に対し、あらかじめアセトンで3回程洗浄、風乾したアラミド繊維の織布(旭シユエーベル社製、品番3521寸法 $22 \text{ cm} \times 22 \text{ cm}$ )2枚1組を5組用とし、N<sub>2</sub>雰囲気中それぞれ30分、50分、70分、

90分間浸漬させた。

(vi) 引き続き(v)で作成した、47℃のエポキシ樹脂/DMSOに対し、(v)で得られた4組のアラミド織布を、全てN<sub>2</sub>雰囲気中30分間浸漬させた。

(vii) (vi)で得られた織布を多量のアセトンで3回洗浄し、未反応エポキシ樹脂を除去した後、真空下で乾燥した。

(viii) 表面変性された全芳香族ポリアミド織布は次の方法で接合した。エポキシ樹脂(D. E. R. 383, ダウ・ケミカル社)とアミン系硬化剤(D. E. H. 24, ダウ・ケミカル社)とを混合し32℃に発熱するまで放熱し変性織布に塗布した(DER 383/DEH 24=100/135の組成比である)。同じくエポキシ樹脂が塗布された変性織布を重ね合わせた。室温で3時間減圧下で脱気し、100℃で2時間加熱硬化させた。次いで、巾15mm及び長さ140mm(未接合層部分は端から30mmの部分である)の試験片とした。T-剥離試験(JIS K 6854, ASTM D 876-72参照)は室温で行い、引張り速度は100mm/min

て実施した。

T剥離強度は、波状部の頂点を平均したものを用いた。さらに、同一処理を行つたサンプルで、3点繰り返し測定し、平均した。

T剥離強度は、第1表の様になつた。

第 1 表

| NaH/DMSO溶液<br>への浸漬時間(分) | エポキシ樹脂/DMSO溶液<br>への浸漬時間(分) | T剥離強度<br>(Kg重/15mm) |
|-------------------------|----------------------------|---------------------|
| 0                       | 0                          | 0.88                |
| 30                      | 30                         | 0.93                |
| 50                      | 30                         | 0.98                |
| 70                      | 30                         | 0.99                |
| 90                      | 30                         | 0.94                |

## 実施例 2

実施例1と同じ手順で、NaH/DMSO溶液、エポキシ樹脂/DMSO溶液の濃度が、各々 $4.30 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 、 $3.85 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の溶液(使用したDMSOの水分率は157ppm)を作成し織布を変性した。織布の浸漬温度は、各々39℃、48℃とし、浸

第 3 表

| NaH/DMSO溶液<br>への浸漬時間(分) | エポキシ樹脂/DMSO<br>への浸漬時間(分) | T剥離強度<br>(Kg重/15mm) |
|-------------------------|--------------------------|---------------------|
| 0                       | 0                        | 0.61                |
| 20                      | 10                       | 0.87                |
| 20                      | 30                       | 0.92                |
| 20                      | 46                       | 0.92                |
| 20                      | 105                      | 1.1                 |

## 実施例 4

実施例1と同じ手順で、NaH/DMSO溶液、エポキシ樹脂/DMSO溶液の濃度が、各々 $2.69 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 、 $3.76 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の溶液(使用したDMSOの水分率は、378ppm)を作成し、織布を変性した。

織布の浸漬温度は、各々37℃、46℃とし、浸漬時間を第4表で挙げる様に設定した結果、T剥離強度は、同表の様になつた。

漬時間を第2表で挙げる様に設定した結果、T剥離強度は同表の様になつた。

第 2 表

| NaH/DMSO溶液<br>への浸漬時間(分) | エポキシ樹脂/DMSO<br>への浸漬時間(分) | T剥離強度<br>(Kg重/15mm) |
|-------------------------|--------------------------|---------------------|
| 0                       | 0                        | 0.78                |
| 5                       | 30                       | 1.2                 |
| 10                      | 30                       | 1.0                 |
| 20                      | 30                       | 1.3                 |
| 20                      | 50                       | 1.1                 |
| 30                      | 60                       | 1.2                 |

## 実施例 3

実施例1と同じ手順でNaH/DMSO溶液、エポキシ樹脂/DMSO溶液の濃度が各々 $2.60 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 、 $3.71 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ の溶液(使用したDMSOの水分率は、194ppm)を作成し、織布を変性した。

織布の浸漬温度は、各々37℃、48℃とし、浸漬時間を第3表で挙げる様に設定した結果、T剥離強度は、同表の様になつた。

第 4 表

| NaH/DMSO溶液<br>への浸漬時間(分) | エポキシ樹脂/DMSO<br>への浸漬時間(分) | T剥離強度<br>(Kg重/15mm) |
|-------------------------|--------------------------|---------------------|
| 0                       | 0                        | 0.84                |
| 90                      | 30                       | 0.88                |
| 120                     | 30                       | 0.87                |
| 240                     | 30                       | 1.1                 |

特許出願人 旭化成工業株式会社